

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-001391
(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.CI.

C30B 15/22
C30B 29/06
G05D 23/19
H01L 21/208
H01L 21/66

(21)Application number : 10-179710

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 11.06.1998

(72)Inventor : SAKURADA MASAHIRO
YAMANAKA HIDEKI
OTA TOMOHIKO

(54) SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the silicon single crystal wafer in which latent nuclei of OSF(oxidation induced stacking faults) or ring-shaped OSF, that are to be caused at the time of subjecting the wafer to thermal oxidation treatment, are present in an extremely low density, however, any FPD(flow pattern defect), COP(crystal originated particle), L/D(large dislocation), LSTD (laser scattering tomography defect) or defect detected by Cu decoration, is not present throughout the whole surface of the wafer, under stable production conditions by using a CZ (Czochralski) method.

SOLUTION: In the production of a single crystal used as this wafer by using a CZ method, at the time of growing the single crystal, the single crystal is pulled up while controlling the furnace inside temp. so that ΔG is 0 or a negative value (wherein: G ($^{\circ}$ C/cm) is the temp. gradient ((the amount of change in temp.)/(length in the direction of the crystal axis)) in the vicinity of a solid-liquid interface in the crystal, within the temp. range of from the melting point to $1,400^{\circ}$ C; G_c ($^{\circ}$ C/cm) is the temp. gradient in the central part of the crystal; G_e ($^{\circ}$ C/cm) is the temp. gradient in the peripheral part of the crystal; and ΔG is the difference between G_e and G_c , i.e., $\Delta G = (G_e - G_c)$, and also controlling the single crystal pulling-up rate so as to fall within the range of from a pulling-up rate corresponding to the minimum value on the inner border line of the OSF region to a pulling-up rate corresponding to the minimum value on the outer border line of the OSF region, when an OSF region in the form of an inverted M-shaped belt is formed in a defect distribution diagram showing crystal defect distribution plotted with the crystal diameter and the crystal pulling-up rate as the abscissa and the ordinate respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-11132

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 18.06.2003

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-1391

(P2000-1391A)

(43) 公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク ⁷ (参考)
C 30 B 15/22		C 30 B 15/22	4 G 0 5 0
29/06	5 0 2	29/06	5 0 2 H 4 G 0 7 7
G 05 D 23/19		G 05 D 23/19	J 4 M 1 0 6
H 01 L 21/208		H 01 L 21/208	P 5 F 0 5 3
21/66		21/66	L 5 H 3 2 3

審査請求 未請求 請求項の数 8 FD (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-179710

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(22) 出願日 平成10年6月11日(1998.6.11)

(72) 発明者 桜田 昌弘

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平
150番地 信越半導体株式会社白河工場内

(72) 発明者 山中 秀記

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平
150番地 信越半導体株式会社白河工場内

(74) 代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶ウエーハ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 热酸化処理をした際にリング状に発生するOSFあるいはOSFの潜在核が極低欠陥密度で存在するが、FPD、COP、L/D、LSTD及びCuデコレーションにより検出される欠陥がウェーハ全面内に存在しないCZ法によるシリコン単結晶ウエーハを安定した製造条件下に製造する。

【解決手段】 結晶成長時に、結晶中の固液界面近傍の融点から1400°Cの間の温度勾配をG(温度変化量/結晶軸方向長さ)[°C/cm]とし、結晶中心部分の温度勾配Gc[°C/cm]と結晶周辺部分の温度勾配Ge[°C/cm]との差を△G=(Ge-Gc)で表した時、△Gが0または負となるように炉内温度を制御し、かつ結晶直径を横軸に、引上げ速度を縦軸として欠陥分布を示した欠陥分布図において、OSF領域が帯状逆M字型を形成する時、OSF領域の内側ラインの最小値に対応する引上げ速度と、OSF領域の外側ラインの最小値に対応する引上げ速度の範囲内に制御しながら結晶を引上げるシリコン単結晶の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶ウエーハであって、熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFあるいはOSFの核が存在し、かつ、FPD、COP、L/D、LSTD及びCuデコレーションにより検出される欠陥がウエーハ全面内に存在しないことを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項2】 前記ウエーハの酸素濃度が24ppma未満であることを特徴とする請求項1に記載したシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項3】 前記熱酸化処理をした際に発生するOSFの密度が100個/cm²以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載したシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項4】 チョクラルスキー法によってシリコン単結晶を製造する場合において、育成されるシリコン単結晶が結晶成長時に、結晶中の固液界面近傍の融点から1400°Cの間の温度勾配をG(温度変化量/結晶軸方向長さ)[°C/cm]とし、結晶中心部分の温度勾配Gc[°C/cm]と結晶周辺部分の温度勾配Ge[°C/cm]との差を△G=(Ge-Gc)で表した時、△Gが0または負として引上げることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項5】 チョ克拉ルスキー法によってシリコン単結晶を製造する場合において、育成されるシリコン単結晶が結晶成長時に、結晶中の固液界面近傍の融点から1400°Cの間の温度勾配をG(温度変化量/結晶軸方向長さ)[°C/cm]とし、結晶中心部分の温度勾配Gc[°C/cm]と結晶周辺部分の温度勾配Ge[°C/cm]との差を△G=(Ge-Gc)で表した時、△Gが0または負となるように炉内温度を制御し、かつ結晶直径を横軸に、引上げ速度を縦軸として欠陥分布を示した欠陥分布図において、OSF領域が帯状逆M字型を形成する時、OSF領域の内側ラインの最小値に対応する引上げ速度と、OSF領域の外側ラインの最小値に対応する引上げ速度の範囲内に制御しながら結晶を引上げることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項6】 前記結晶成長時の引上げ速度の精度を、結晶定径部の成長長さ10cmごとに算出した引上げ速度の平均値±0.01[mm/min]以内とすることを特徴とする請求項4または請求項5に記載したシリコン単結晶の製造方法。

【請求項7】 前記炉内温度を制御するために、引上げ装置内に環状固液界面断熱材を設け、これと融液表面との間隔を5~10cmに設定することを特徴とする請求項4ないし請求項6のいずれか1項に記載したシリコン単結晶の製造方法。

【請求項8】 請求項4ないし請求項7の方法で得られたシリコン単結晶から得られることを特徴とするシリコ

ン単結晶ウエーハ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結晶欠陥が少ないシリコン単結晶ウエーハ及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年は、半導体回路の高集積化に伴う素子の微細化に伴い、その基板となるチョクラルスキー法(以下、CZ法と略記する)で作製されたシリコン単結晶に対する品質要求が高まっている。特に、FPD、LSTD、COP等のグローンイン(Grown-in)欠陥と呼ばれる酸化膜耐圧特性やデバイスの特性を悪化させる、単結晶成長起因の欠陥が存在しその密度とサイズの低減が重要視されている。

【0003】これらの欠陥を説明するに当たって、先ず、シリコン単結晶に取り込まれるベイカンシイ(Vacancy、以下Vと略記することがある)と呼ばれる空孔型の点欠陥と、インターフィシアルーシリコン(Intersitial-Si、以下Iと略記することがある)と呼ばれる格子間型シリコン点欠陥のそれぞれの取り込まれる濃度を決定する因子について、一般的に知られていることを説明する。

【0004】シリコン単結晶において、V領域とは、Vacancy、つまりシリコン原子の不足から発生する凹部、穴のようなものが多い領域であり、I領域とは、シリコン原子が余分に存在することにより発生する転位や余分なシリコン原子の塊が多い領域のことであり、そしてV領域とI領域の間には、原子の不足や余分が無い(少ない)ニュートラル(Neutral、以下Nと略記することがある)領域が存在していることになる。そして、前記グローンイン欠陥(FPD、LSTD、COP等)というのは、あくまでもVやIが過飽和な状態の時に発生するものであり、多少の原子の偏りがあっても、飽和以下であれば、欠陥としては存在しないことが判ってきた。

【0005】この両点欠陥の濃度は、CZ法における結晶の引上げ速度(成長速度)と結晶中の固液界面近傍の温度勾配Gとの関係から決まり、V領域とI領域との境界近傍にはOSF(酸化誘起積層欠陥、Oxidation Induced Stacking Fault)と呼ばれる欠陥が、結晶成長軸に対する垂直方向の断面で見た時に、リング状に分布(以下、OSFリングといふことがある)していることが確認されている。

【0006】これら結晶成長起因の欠陥は、通常の結晶中固液界面近傍の温度勾配Gが大きい炉内構造(ホットゾーン:HZということがある)を使用したCZ引上げ機で結晶軸方向に成長速度を高速から低速に変化させた場合、図5に示したような欠陥分布図として得られる。

【0007】そしてこれらを結晶径方向(面)で分類す

ると、図6に示したように、例えば成長速度が0.6 mm/m in前後以上と比較的の高速の場合には、空孔タイプの点欠陥が集合したポイド起因とされているFPD、LSTD、COP等のグローンイン欠陥が結晶径方向全域に高密度に存在し、これら欠陥が存在する領域はV-リッチ領域と呼ばれている（図5のライン（A）、図6（A）参照）。また、成長速度が0.6 mm/m in以下の場合は、成長速度の低下に伴い、OSFリングが結晶の周辺から発生し、このリングの外側に転位ループ起因と考えられているL/D（Large Dislocation：格子間転位ループの略号、LSEPD、LFPD等）の欠陥が低密度に存在し、これら欠陥が存在する領域はI-リッチ領域（L/D領域ということがある）と呼ばれている。さらに、成長速度を0.4 mm/m in前後以下と低速にすると、OSFリングがウエーハの中心に凝集して消滅し、全面がI-リッチ領域となる（図5のライン（C）、図6（C））。

【0008】また、最近V-リッチ領域とI-リッチ領域の中間でOSFリングの外側に、N領域と呼ばれる、空孔起因のFPD、LSTD、COPも、転位ループ起因のLSEPD、LFPDも存在しない領域の存在が発見されている。この領域はOSFリングの外側にあり、そして、酸素析出熱処理を施し、X-ray観察等で析出のコントラストを確認した場合に、酸素析出がほとんどなく、かつ、LSEPD、LFPDが形成されるほどリッチではないI-リッチ領域側であると報告している（図5のライン（B）、図6（B）参照）。

【0009】そして、従来のCZ引上げ機ではウエーハの極一部にしか存在しないN領域を、引上げ機の炉内温度分布を改良し、引上げ速度を調節して、V/G値（単結晶引上げ速度をV [mm/min] とし、シリコンの融点から1300°Cの間の引上げ軸方向の結晶内温度勾配の平均値をG [°C/mm] とするとき、V/Gで表わされる比）を0.20~0.22 mm²/°C·minとしてウエーハ全面及び結晶全長に対して制御すれば、N領域をウエーハ全面に広げることが可能であると提案（特開平8-330316号公報）している。

【0010】しかしながら、このような極低欠陥領域を結晶全体に広げて製造しようすると、この領域がI-リッチ領域側のN領域のみに限定されるため、製造条件の上で制御範囲が極めて狭く、実験機ならともかく生産機では精密制御が難しく、生産性に難点があつて実用的でない。

【0011】一方、現行の通常のシリコン単結晶は、図5に示すように結晶軸方向に成長速度を故意に高速から低速に変化させる操業を行った場合、図6に示したように（A）全面V-リッチ領域型、（B）V-リッチ領域とN-領域の共存型、（C）全面I-リッチ領域型（L/Dリッチ領域型といつがある）及び（D）V-リッチ領域とI-リッチ領域共存型（不図示）が形成さ

れ、目的用途に応じて各品質が得られるよう結晶軸方向の成長速度を調整して製造している。

【0012】そしてこれらの内、（A）の全面V-リッチ領域型は標準品として量産されている。（B）のV-N共存型は（A）の改良品として製造されているが、デバイス工程でN-領域は高歩留りであつてもV-リッチ領域では低下し、不完全なものである。（C）の全面I-リッチ領域型はパーティクルモニターとして製造しているが、L/Dが障害となり、デバイス作製用としては使用されていない。また、（A）、（C）、（D）各タイプのウエーハは、デバイス工程に投入しても、ウエーハ表面に残存しているサイズが大きい空孔や格子間転位等の影響により、デバイスの歩留りが悪化する傾向がある。

【0013】さらに最近では、（E）タイプ（不図示）として全面N-領域型が提案されているが前述したように生産性に難点があつて実用的でない。また、（F）タイプとして、全面N-領域で熱酸化処理した際にOSFリングを発生するか、あるいはOSFの核が存在し、かつ全面にFPD、L/Dが存在しない単結晶が提案（特願平9-325428号）されているが、FPDよりさらに微細なベイカンシイ欠陥が存在している場合があり、このような欠陥は、例えばCuデコレーションで検出されるものである。そして、これが酸化膜耐圧を劣化させる原因となっており、さらに改善が望まれていた。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題点に鑑みなされたもので、熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFあるいはOSFの潜在核が極低密度で存在するが、FPD、COP、L/D、LSTD及びCuデコレーションにより検出される欠陥がウエーハ全面内に存在しないCZ法によるシリコン単結晶ウエーハを安定した製造条件下に得ることを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するために為されたもので、本発明の請求項1に記載した発明は、チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶ウエーハであつて、熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFあるいはOSFの核が存在し、かつ、FPD、COP、L/D、LSTD及びCuデコレーションにより検出される欠陥がウエーハ全面内に存在しないことを特徴とするシリコン単結晶ウエーハである。このように、本発明のウエーハは、OSFリングあるいはその潜在核は存在するが、FPD等のグローンイン欠陥はなく、特にCuデコレーションにより検出される欠陥が存在しないものである。

【0016】そして、この場合、請求項2に記載したように、ウエーハの酸素濃度が24ppma（ASTM'79値）未満であることが好ましい。このようにすると、熱酸化処理をした際にOSFの核は存在するが、O

SFは発生せず、かつ、FPD、COP、L/D、LSTD及びCuデコレーションにより検出される欠陥等がウェーハ全面内に存在しないシリコン単結晶ウェーハを得ることができる。

【0017】さらに請求項3に記載した発明は、前記熱酸化処理をした際に発生するOSFの密度が $100\text{個}/\text{cm}^2$ 以下であるという極低欠陥のシリコン単結晶ウェーハである。この場合、OSF密度の測定は、シリコン単結晶ウェーハに、 $1200^\circ\text{C}/100\text{分}$ の熱処理を施したのち、ライト(Wright)液でエッティング処理して測定を行った。

【0018】そして、このようなシリコン単結晶ウェーハの製造方法としては、本発明の請求項4に記載したように、チョクラルスキー法によってシリコン単結晶を製造する場合において、育成されるシリコン単結晶が結晶成長時に、結晶中の固液界面近傍の融点から 1400°C の間の温度勾配をG(温度変化量/結晶軸方向長さ)

[$^\circ\text{C}/\text{cm}$]とし、結晶中心部分の温度勾配Gc [$^\circ\text{C}/\text{cm}$]と結晶周辺部分の温度勾配Ge [$^\circ\text{C}/\text{cm}$]との差を $\Delta G = (G_e - G_c)$ で表した時、 ΔG が0または負として引上げることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法である。

【0019】さらに本発明の請求項5に記載した発明は、チョクラルスキー法によってシリコン単結晶を製造する場合において、育成されるシリコン単結晶が結晶成長時に、結晶中の固液界面近傍の融点から 1400°C の間の温度勾配をG(温度変化量/結晶軸方向長さ) [$^\circ\text{C}/\text{cm}$]とし、結晶中心部分の温度勾配Gc [$^\circ\text{C}/\text{cm}$]と結晶周辺部分の温度勾配Ge [$^\circ\text{C}/\text{cm}$]との差を $\Delta G = (G_e - G_c)$ で表した時、 ΔG が0または負となるように炉内温度を制御し、かつ結晶直径を横軸に、引上げ速度を縦軸として欠陥分布を示した欠陥分布図において、OSF領域が帯状逆M字型を形成する時、OSF領域の内側ラインの最小値に対応する引上げ速度と、OSF領域の外側ラインの最小値に対応する引上げ速度の範囲内に制御しながら結晶を引上げることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法である。ここで、OSF領域とは、結晶成長軸方向のOSFリングの分布を示す。

【0020】このように、実験・調査の結果を解析して求めた図1の欠陥分布図を元に、シリコンの融点から 1400°C の間の引上げ軸方向の結晶内温度勾配Gの結晶中心と結晶周辺との差 ΔG が0または負となるように炉内温度を制御し、引上げ速度を上記で規定した範囲内に制御しながら結晶を引上げれば、請求項1に記載した、熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFあるいはOSFの核が存在し、かつ、FPD、COP、L/D、LSTD及びCuデコレーションにより検出される欠陥がウェーハ全面内に存在しないシリコン単結晶を作製することができる。

【0021】そして、この場合、請求項6に記載したように、前記結晶成長時の引上げ速度の精度を、結晶定径部(単結晶の直胴部分をいう)の成長長さ 10cm ごとに算出した引上げ速度の平均値± $0.01[\text{mm}/\text{min}]$ 以内とすることが望ましい。引上げ速度の精度をこのように高精度にすれば、容易に請求項4で規定する条件下でシリコン単結晶を安定して製造することができる。

【0022】また、請求項7に記載したように、炉内温度を制御するためには、引上げ装置内に環状固液界面断熱材を設け、この下端と融液表面との間隔を $5\sim10\text{cm}$ に設定すればよい。こうすれば、上記結晶中心部分の温度勾配Gc [$^\circ\text{C}/\text{cm}$]と結晶周辺部分の温度勾配Ge [$^\circ\text{C}/\text{cm}$]との差 $\Delta G = (G_e - G_c)$ が0または負、すなわち結晶周辺の温度勾配と結晶中心の温度勾配が等しいか、あるいは結晶周辺の温度勾配の方が結晶中心より低くなるように炉内温度を制御することができ、欠陥分布が逆M字型となる。

【0023】そして、上記請求項4ないし請求項7に記載のシリコン単結晶の製造方法で製造されたシリコン単結晶をスライスして得られるシリコン単結晶ウェーハ(請求項8)は、請求項1のように、ウェーハに熱酸化処理をした際に、リング状に発生するOSFあるいはOSFの核が存在するが、FPD、COP、L/D、LSTD及びCuデコレーションにより検出される欠陥がウェーハ全面内に存在しないシリコン単結晶ウェーハとなる。

【0024】以下、本発明につき詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。説明に先立ち各用語につき予め解説しておく。

1) FPD (Flow Pattern Defect) とは、成長後のシリコン単結晶棒からウェーハを切り出し、表面の歪み層をフロント面とリヤ面の混合液でエッチングして取り除いた後、K, Cr, O, とフロント面とリヤ面の混合液で表面をエッチング(Seccoエッチング)することによりピットおよびさざ波模様が生じる。このさざ波模様をFPDと称し、ウェーハ面内のFPD密度が高いほど酸化膜耐圧の不良が増える(特開平4-192345号公報参照)。

2) SEPD (Secco Etch Pit Defect) とは、FPDと同一のSeccoエッチングを施した時に、流れ模様(flow pattern)を伴うものをFPDと呼び、流れ模様を伴わないものをSEPDと呼ぶ。この中で $10\mu\text{m}$ 以上の大きいSEPD(LSEPD)は転位クラスターに起因すると考えられ、デバイスに転位クラスターが存在する場合、この転位を通じて電流がリークし、P-Nジャンクションとしての機能を果たさなくなる。

3) LSTD (Laser Scattering Tomography Defect) と

7
は、成長後のシリコン単結晶棒からウエーハを切り出し、表面の歪み層をフロント酸と硝酸の混合液でエッチングして取り除いた後、ウエーハを劈開する。この劈開面より赤外光を入射し、ウエーハ表面から出た光を検出することでウエーハ内に存在する欠陥による散乱光を検出することができる。ここで観察される散乱体については学会等すでに報告があり、酸素析出物とみなされている（Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, P 3679, 1993 参照）。また、最近の研究では、八面体のボイド（穴）であるという結果も報告されている。

【0027】4) COP (Crystal Originated Particle) とは、ウエーハの中心部の酸化膜耐圧を劣化させる原因となる欠陥で、Second エッチでは FPD になる欠陥が、SC-1 洗浄 ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 10$ の混合液による洗浄) では選択エッチング液として働き、COP になる。このピットの直径は $1 \mu\text{m}$ 以下で光散乱法で調べる。

【0028】5) L/D (Large Dislocation: 格子間転位ループの略号) には、LSEPD、LFPD 等があり、転位ループ起因と考えられている欠陥である。LSEPD は、上記したように S E P D の中でも $10 \mu\text{m}$ 以上の大いものをいう。また、LF PD は、上記した FPD の中でも先端ピットの大きさが $10 \mu\text{m}$ 以上の大いものをいい、こちらも転位ループ起因と考えられている。

【0029】6) Cu デコレーションとは、不純物 (Cu) を意図的に熱拡散させ、飽和後急冷して欠陥に不純物を析出させることにより結晶欠陥を赤外顕微鏡で観察する方法であり、FPD よりさらに微細なベイカンシ欠陥 (V 欠陥: 空孔型点欠陥) 等の検出に有効である。

【0030】本発明者らは、先に特願平9-199415号で提案したように、CZ 法によるシリコン単結晶成長に関し、V 領域と I 領域の境界近辺について、詳細に調査したところ、この境界近辺の極く狭い領域に FPD、LSTD、COP の数が著しく少なく、L/D も存在しないニュートラルな領域があることを発見した。

【0031】そこで、このニュートラルな領域をウエーハ全面に広げることができれば、点欠陥を大幅に減らせると発想し、成長（引上げ）速度と温度勾配の関係の中で、結晶のウエーハ面内では、引上げ速度はほぼ一定であるから、面内の点欠陥の濃度分布を決定する主な因子は温度勾配である。つまり、ウエーハ面内で、軸方向の温度勾配に差があることが問題で、この差を減らすことが出来れば、ウエーハ面内の点欠陥の濃度差も減らせることが見出され、結晶中心部の温度勾配 G_c と結晶周辺部分の温度勾配 G_e との差を $\Delta G = (G_e - G_c) \leq 5^\circ\text{C}/\text{cm}$ となるように炉内温度を制御して引上げ速度を調整すれば、ウエーハ全面が N 領域からなる欠陥のないウ

エーハが得られるようになった。

【0032】本発明では、上記のような温度勾配の差 ΔG が小さい CZ 法による結晶引上げ装置を使用し、炉内構造を組み変えて ΔG を変化させ、引上げ速度を変えて結晶面内を調査した結果、新たに次のような知見を得た。使用した炉内構造は図 4 (a) に示したように、湯面から環状固液界面断熱材の下端までの間隔を変えて ΔG を変化させ、平均引上げ速度を例えば $0.6 \sim 0.3 \text{ mm/min}$ まで、 10 cm 毎に 0.05 mm/min づつ減速して変化させて、OSF リングが結晶バルク中心で消滅し、L/D 領域が形成される様子を調査した。

【0033】その結果を解析して図 1 に欠陥分布図として示した。横軸は結晶直徑方向、縦軸は成長速度である。図 1 は、 ΔG が 0 または負、すなわち結晶周辺の温度勾配 G_e と結晶中心の温度勾配 G_c が等しいか、あるいは結晶周辺の温度勾配 G_e の方が結晶中心の温度勾配 G_c より低い場合で、かつ成長速度が $0.50 \sim 0.48 \text{ mm/min}$ の範囲において、OSF が帯状で逆M字型に分布していることを表している。そしてこの分布の内、成長速度が $0.50 \sim 0.48 \text{ mm/min}$ の範囲を結晶面として見ると、図 3 のように OSF リングまたはその潜在核が存在するが、これ以外の部分は N 領域であるウエーハとなっていることが判る。

【0034】このウエーハの最大の特徴は、OSF 領域以外の部分の N 領域が全部 I-リッヂ側の N 領域であることである。すなわち、本来 OSF リングの内側は V-リッヂ側となる筈であるが（図 5 のライン (B)、図 6 (B) 参照）、本発明では、OSF リングの内側も外側も I-リッヂ側の N 領域となる。従って、FPD、COP 型の他、Cu デコレーションにより検出される筈の欠陥もウエーハ全面から排除されている。

【0035】そして、本発明は図 1 の欠陥分布図において、OSF 領域が帯状逆M字型を形成する時、OSF 領域の内側ラインの最小値に対応する引上げ速度と、OSF 領域の外側ラインの最小値に対応する引上げ速度の範囲内に引上げ速度を制御しながら結晶を引上げようというもので、上記の例で具体的に言えば、成長速度を $0.50 \sim 0.48 \text{ mm/min}$ の範囲内に設定し、結晶定径部の成長長さ 10 cm ごとに算出した目標成長速度の平均値 $\pm 0.01 \text{ mm/min}$ 以内となるように高精度に制御して引上げる。こうして得られた単結晶棒を縦割りし、前記同様欠陥分布を調査した。その結果を図 2 に示す。図 2 から明らかのように最適成長速度を維持して引上げた部分はその全長に亘って OSF 領域がリング状に分布し、OSF 領域以外の全面が N 領域であることが判る。

【0036】逆に ΔG が 0 を超えてプラスの場合、すなわち結晶周辺の温度勾配 G_e の方が結晶中心の温度勾配 G_c より高い場合は、成長速度が約 $0.6 \sim 0.4 \text{ mm/min}$ の範囲において、図 5 に示したように OSF は

帯状でU字型に分布しており、図6の結晶面内分布で見ても本発明品のような全面I-リッヂ側のN-領域のみで形成されたものであってOSFリングまたはその潜在核が存在するウエーハが現れることはないことが判る。以上のこととは従来の△Gがプラス側に大きい結晶引上げ装置で実験した場合には発見されず、今回上記の△Gが0または負の結晶引上げ装置を使用した結晶を調査した結果、発見したものである。

【0037】この調査における引上げ装置の炉内温度については、総合伝熱解析ソフトFEMAG(F. Dupret, P. Nicodeme, Y. Ryckmans, P. Wouters, and M. J. Crochet, Int. J. Heat Mass Transfer, 33, 1849(1990))を使用して鋭意解析を行った結果、判明したものである。

【0038】一方、本発明のウエーハに存在するOSFについては、最近の研究からウエーハ全面内で低酸素濃度とした場合には、OSFの核が存在しても熱酸化処理によりOSFを発生することではなく、デバイスに影響を与えないことが判ってきている。この酸素濃度の限界値は、同一の結晶引上げ装置を使用して、数種類の酸素濃度レベルの結晶を引上げた結果、ウエーハ全面内の酸素濃度が24ppma(ASTM'79)未満であれば、ウエーハの熱酸化処理を行った時にOSFが発生しないことが確認された。

【0039】すなわち、調査によれば、一本の結晶を引上げ中に徐々に酸素濃度を下げていった時に、結晶全長にわたってOSFとなる核は存在するが、ウエーハの熱酸化処理を行った時にOSFが観察されるのは24ppmaまでで、24ppma未満ではOSFの核は存在するが、熱酸化処理によるOSFは発生していないことが判った。

【0040】ちなみに、成長結晶中の酸素濃度を24ppma未満にするには、従来から一般に用いられている方法で行えばよく、例えば、ルツボの回転数あるいは融液内温度分布等を調整して融液の対流を制御する等の手段により簡単に行うことができる。

【0041】なお、OSFリングは発生しなくとも、その核の存在するところでは酸素析出が少なくなるという傾向があるが、近年のデバイスプロセスの低温化においては、強いゲッタリングも要求されないので、OSFリングでの酸素析出の少なさは問題にならないのである。

【0042】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。まず、本発明で使用するCZ法による単結晶引上げ装置の構成例を図4(a)により説明する。図4(a)に示すように、この単結晶引上げ装置30は、引上げ室31と、引上げ室31中に設けられたルツボ32と、ルツボ32の周囲に配置されたヒータ34と、ルツボ32を回転させるルツ

ボ保持軸33及びその回転機構(図示せず)と、シリコンの種結晶5を保持するシードチャック6と、シードチャック6を引上げるワイヤ7と、ワイヤ7を回転又は巻き取る巻取機構(図示せず)を備えて構成されている。ルツボ32は、その内側のシリコン融液(湯)2を収容する側には石英ルツボが設けられ、その外側には黒鉛ルツボが設けられている。また、ヒータ34の外側周囲には断熱材35が配置されている。

【0043】また、本発明の製造方法に関わる製造条件を設定するために、結晶の固液界面4の外周に環状の固液界面断熱材8を設けている。この固液界面断熱材8は、その下端とシリコン融液2の湯面3との間に5~10cmの間隔10を設けて設置されている。図4(b)に示したヒータを囲繞する断熱材35の上に設けられた上部断熱材9は、炉内温度条件によって使用するもので、その場合は、間隔10を調節することになる。さらに、冷却ガスを吹き付けたり、輻射熱を遮って単結晶を冷却する筒状の冷却装置(不図示)を設けることもある。別に、最近では引上げ室31の水平方向の外側に、図示しない磁石を設置し、シリコン融液2に水平方向あるいは垂直方向等の磁場を印加することによって、融液の対流を抑制し、単結晶の安定成長をはかる、いわゆるMCZ法が用いられることが多い。

【0044】次に、上記の単結晶引上げ装置30による単結晶育成方法について説明する。まず、ルツボ32内でシリコンの高純度多結晶原料を融点(約1420°C)以上に加熱して融解する。次に、ワイヤ7を巻き出すことにより融液2の表面略中心部に種結晶5の先端を接触又は浸漬させる。その後、ルツボ保持軸33を適宜の方向に回転させるとともに、ワイヤ7を回転させながら巻き取り種結晶5を引上げることにより、単結晶育成が開始される。以後、引上げ速度と温度を適切に調節することにより略円柱形状の単結晶棒1を得ることができる。

【0045】この場合、本発明では、本発明の目的を達成するため特に重要であるのは、図4(a)または図4(b)に示したように、引上げ室31の湯面上の単結晶棒1中の液状部分の外周空間において、湯面近傍の結晶の融点から1400°Cまでの温度域が制御できるよう環状の固液界面断熱材8を設けたことと、断熱材35の上に上部断熱材9を配置したことである。

【0046】すなわち、この炉内温度を制御するため、図4(a)に示したように、引上げ室31内に環状固液界面断熱材8を設け、この下端と融液表面との間隔10を5~10cmに設定すればよい。こうすれば、上記結晶中心部分の温度勾配Gc [°C/cm]と結晶周辺部分の温度勾配Ge [°C/cm]との差△G=(Ge-Gc)が0または負、すなわち結晶周辺の温度勾配と結晶中心の温度勾配が等しいか、あるいは結晶周辺の温度勾配の方が結晶中心より低くなるように炉内温度を制御

することができる。別の方針としては、図4(b)に示したように、上記間隔10を調節すると共に、上部断熱材9を断熱材35の上に組み足して上部空間からの放熱を制御する方法もある。

【0047】また、前記結晶成長時の引上げ速度の精度については、結晶定径部の成長長さ10cmごとに算出した引上げ速度の平均値±0.01[mm/min]以内とすることが望ましく、引上げ速度の精度がこの範囲にあれば、上記炉内温度(ΔG)と引上げ速度条件値との相乗効果により、結晶全長に亘ってOSF領域にはその潜在核があるが、それ以外の面内全面がN-領域であるシリコン単結晶を安定して製造することができる。

【0048】以上述べたシリコン単結晶の製造方法で製造されたシリコン単結晶をスライスして得られるシリコン単結晶ウエーハは、ウエーハに熱酸化処理をした際に、リング状に発生するOSFあるいはOSFの核が存在し、かつ、FPD、COP、L/D、LSTD及びCuデコレーションにより検出される欠陥がウエーハ全面内に存在せず、熱酸化処理をした際に発生するOSFの密度が100個/cm²以下の極低欠陥品である。

【0049】

【実施例】以下、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1) 図4(a)に示した引上げ装置30で、24インチ石英ルツボに原料多結晶シリコンを100Kgチャージし、直径8インチ、方位<100>、直胴長さ約1mのシリコン単結晶棒を引上げた。使用した炉内構造(ホットゾーン: HZ)は、湯面3と環状固液界面断熱材8の下端との間隔10を70mmに設定し、シリコン融液2の湯温は約1420°Cに保持した。

【0050】以上の条件下で平均引上げ速度を0.6~0.3mm/minまで、10cm毎に0.05mm/minづつ減速して変化させて、OSFリングが結晶バルク中心で消滅し、L/D領域が形成される様子を調査した。調査方法は、結晶を厚さ2mmに縦割りし、表面の加工歪みをエッティング除去して2枚の試料を作製した。1枚は30分間セコ・エッティングを施した後、FPD、L/Dを観察した。また、残りの1枚については、1200°C/100分間の熱処理を施した後、ライト液でエッティング処理してOSFの発生状況を確認した。その結果をまとめて図1に欠陥分布図として示した。横軸は結晶直径方向、縦軸は引上げ速度である。図からOSFが帯状で逆M字型に分布していることが判る。これを見ると、この炉内構造では、本発明品を得るために、成長速度を0.48~0.50mm/minに制御すれば良いことが判る。

【0051】次に、上記調査・実験結果を元に、結晶面内にOSFリングが存在するがOSF領域以外の全面がN-領域である本発明品を結晶軸方向に拡大するため、最適成長速度(0.5~0.48mm/min)に

設定し、結晶定径部の成長長さ10cmごとに算出した目標成長速度の平均値±0.01以内となるよう制御して引上げた。こうして得られた単結晶棒を縦割りし、前記同様欠陥分布を調査した。その結果を図2に示す。図から明らかのように最適成長速度を維持して引上げた部分はその全長に亘ってOSF領域がリング状に分布し、OSF領域以外の全面がN-領域であることが判る。

【0052】別に上記と同条件で単結晶棒を引上げ、鏡面研磨仕上げウエーハに加工し、FPD、L/D、OSF、LSTD等の評価を行った。その結果、図3に示したように中央部にOSFリングが存在するがOSF領域以外の面内全面がN-領域であるウエーハであった。OSF領域におけるOSFの密度は、約50ヶ/cm²であり、低密度であった。さらにCuデコレーションを施したところ、N-領域部に空孔型欠陥は発生しなかった。なお、このウエーハの酸化膜耐圧特性は、C-モード良品率100%となった。C-モード測定条件は、次の通りである。

- 1) 酸化膜厚: 25nm,
- 2) 測定電極: リンドーブ・ポリシリコン,
- 3) 電極面積: 8mm²,
- 4) 判定電流: 1mA/cm²,
- 5) 良品判定: 絶縁破壊電界が8MV/cm以上のものを良品と判定した。

【0053】(実施例2) 炉内構造を図4(b)に示したように、断熱材35の上に上部断熱材9を設置し、シリコン融液面3と環状固液界面断熱材8の下端との間隔10を60mmとした以外は実施例1と同じ条件で引上げた結果、実施例1とほぼ同じ品質の単結晶棒を得た。この場合、 ΔG が一層、マイナス側にシフトする結果、ウエーハ面内のOSF領域の幅が狭くなる傾向が見られた。

【0054】(実施例3) 成長結晶中の酸素濃度を24ppma以下に抑えた以外は、実施例1と同条件で引上げ、欠陥を評価したところ、酸化処理をしてもOSFは発生しなかった。すなわちこれは、OSFの潜在核は存在するものと思われるが、低酸素であるため、熱酸化処理しても発生しないものであると思われる。

【0055】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0056】例えば、上記実施形態においては、直径8インチのシリコン単結晶を育成する場合につき例を挙げて説明したが、本発明はこれには限定されず、直径10~16インチあるいはそれ以上のシリコン単結晶にも適用できる。また、本発明は、シリコン融液に水平磁場、縦磁場、カスプ磁場等を印加するいわゆるMCZ法にも適用できることは言うまでもない。

【0057】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFあるいはOSFの核が存在し、かつ、FPD、COP、L/D、LSTD及び特にCuデコレーションにより検出される欠陥がウエーハ全面内に存在しない最大限N領域を拡大したウエーハを容易に作製することができる。そして、低酸素化を併用すればOSFも発生せず、実質上ウエーハ全面が無欠陥のシリコン単結晶ウエーハを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

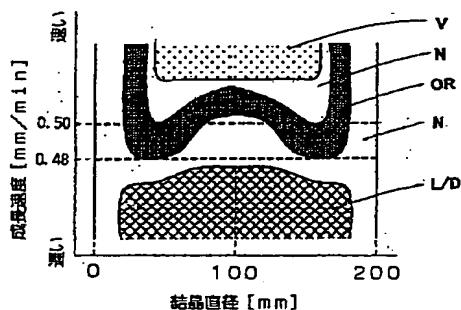
【図1】本発明のシリコン単結晶軸方向における、結晶の径方向位置を横軸とし、成長速度を縦軸とした場合の諸欠陥分布図である。

【図2】本発明で作製した単結晶棒の軸方向の諸欠陥分布を表した縦断面説明図である。

【図3】本発明の引上げ条件で引上げた場合の結晶面内諸欠陥分布を表した説明図である。

【図4】本発明で使用したCZ法による単結晶引上げ装置

【図1】



* 置の概略説明図である。

(a) 特定の炉内構造とした例、(b)：(a)の炉内構造に上部断熱材を附加した例。

【図5】従来の引上げ方法によるシリコン単結晶軸方向における、結晶の径方向位置を横軸とし、成長速度を縦軸とした場合の諸欠陥分布図である。

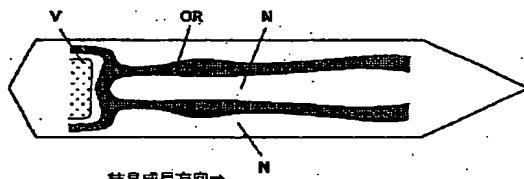
【図6】従来の引上げ方法における引上げ速度と結晶面内欠陥分布との関係を表した説明図である。

(A) 高速引上げの場合、(B) 中速引上げの場合、(C) 低速引上げの場合。

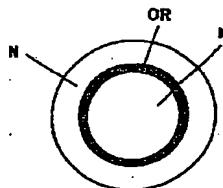
【符号の説明】

1…成長単結晶棒、2…シリコン融液、3…湯面、4…固液界面、5…種結晶、6…シードチャック、7…ワイヤ、8…環状固液界面断熱材、9…上部断熱材、10…湯面と固液界面断熱材下端との間隔、30…単結晶引上げ装置、31…引上げ室、32…ルツボ、33…ルツボ保持軸、34…ヒータ、35…断熱材。V…V-リッチ領域、N…N-N領域、OR…OSFリング及びOSF領域、L/D…L/LD領域(I-リッチ領域)。

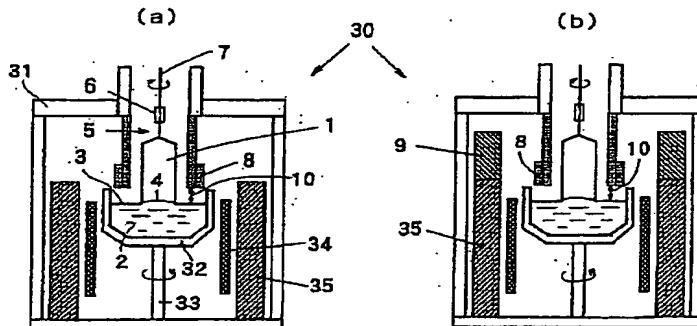
【図2】



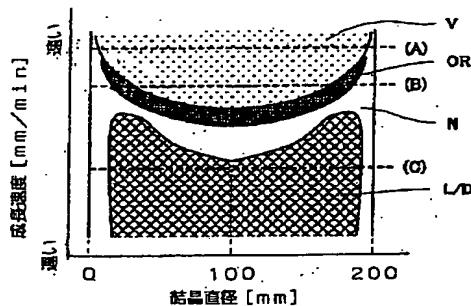
【図3】



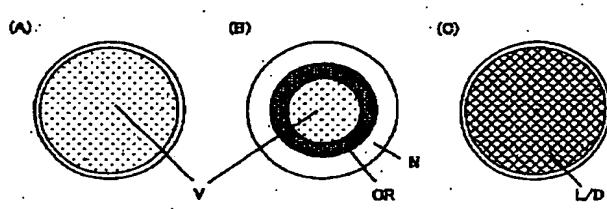
【図4】



【図5】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成10年9月18日(1998.9.1)
8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】その結果を解析して図1に欠陥分布図として示した。横軸は結晶直径方向、縦軸は成長速度である。図1は、 ΔG が0または負、すなわち結晶周辺の温*

* 度勾配 G_e と結晶中心の温度勾配 G_c が等しいか、あるいは結晶周辺の温度勾配 G_e の方が結晶中心の温度勾配 G_c より低い場合で、かつ成長速度が0.52~0.48 mm/minの範囲において、OSFが帯状で逆M字型に分布していることを表している。そしてこの分布の内、成長速度が0.50~0.48 mm/minの範囲を結晶面として見ると、図3のようにOSFリングまたはその潜在核が存在するが、これ以外の部分はN領域であるエーハとなっていることが判る。

フロントページの続き

(72)発明者 太田 友彦

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平
150番地 信越半導体株式会社白河工場内

F ターム(参考) 4G050 FF51 FF55

4G077 AA02 AB01 BA04 CF00 EH06

EH09

4M106 AA20 BA05 BA08 BA10 CB19

CB20

5F053 AA12 BB04 BB58 DD01 FF04

GG01 RR03

5H323 AA05 BB17 CA06 CB02 CB44

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**